

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09241189 A**

(43) Date of publication of application: **16.09.97**

(51) Int. Cl.

C07C 19/08
B01D 15/00
C07C 17/389

(21) Application number: **08050588**

(22) Date of filing: **07.03.96**

(71) Applicant: **CENTRAL GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **SAKU FUYUHIKO**
YOSHIKAWA SATORU

(54) **DEHYDRATION OF**
1,1,1,3,3-PENTAFLUOROPROPANE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To readily remove water contained in 1,1,1,3,3-pentafluoropropane containing a large amount of water by bringing the 1,1,1,3,3-pentafluoropropane into contact with a specific zeolite.

SOLUTION: (A) 1,1,1,3,3-Pentafluoropropane is brought into contact with (B) a zeolite (a zeolite preferably belonging to the genus Faujasite, especially synthetic zeolite 3A, 4A, 5A, 10X or 13X). The component A is

preferably obtained by fluorinating 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene with hydrogen fluoride. The treating temperature in the contact is preferably -40 to 60°C and the treating pressure is usually 1 to 10kg/cm²

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241189

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 19/08	Z A B	7106-4H	C 0 7 C 19/08	Z A B
B 0 1 D 15/00			B 0 1 D 15/00	L
C 0 7 C 17/389		7106-4H	C 0 7 C 17/389	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-50588	(71) 出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22) 出願日	平成8年(1996)3月7日	(72) 発明者	佐久 冬彦 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内
		(72) 発明者	吉川 悟 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内
		(74) 代理人	弁理士 坂本 栄一

(54) 【発明の名称】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの脱水方法

(57) 【要約】

【課題】 高収率で工業的に有利な1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンの脱水方法を提供する。

【解決手段】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンをゼオライトと接触させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンをゼオライトと接触させることを特徴とする、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの脱水方法。

【請求項2】ゼオライトがフォージャサイト属のゼオライトである請求項1記載の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの脱水方法。

【請求項3】ゼオライトが合成ゼオライト3A、4A、5A、10Xまたは13Xである請求項1記載の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの脱水方法。 10

【請求項4】1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンが、一般式 $\text{CF}_3\text{C}(\text{W})\text{CH}_2\text{CHF}_2\text{C}(\text{Y})_2$ （式中、Wは0または1、Yは0～3の整数を表す。）をフッ化水素でフッ素化して得られた1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンであることを特徴とする請求項1記載の脱水方法。

【請求項5】1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンが、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンをフッ化水素でフッ素化して得られた1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンであることを特徴とする請求項1記載の脱水方法。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリウレタンフォーム等の発泡剤あるいは冷媒等として有用な1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの脱水方法に関する。

【0002】

【従来技術】1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法としては従来、① $\text{CF}_3\text{-CCl}_3\text{-CF}_2\text{Cl}$ を接触水素化する方法（特開平6-256235号）、②1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパンを $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ で水素化する方法（Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk. 1960, 1412-18; CA 55, 349f）、③1, 2, 2-トリクロロペンタフルオロプロパンを水素化する方法（USP 2942036号）などが知られているが、通常、反応工程から取り出された生成物は酸性成分を含むので、水洗浄および／または塩基性水溶液での洗浄を行う。 30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの脱水方法については知られていない。

【0004】本発明は、生成物の分解および脱水処理による第三成分の混入のない脱水方法を提供する。

【0005】

【問題点を解決するための具体的手段】本発明者らはかかる問題点を解決するために鋭意検討を加えたところ、多量に水を含む1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンであっても、特定のゼオライトと接触させること 50

で、水分をほとんど含有しないようにできることを見だし本発明を完成させた。

【0006】すなわち、本発明は少なくとも水を含む1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンをゼオライトと接触させることからなる1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの脱水方法である。

【0007】本発明において水分を除去するために使用するゼオライトは、フォージャサイト属、シャバサイト属、モルデナイト属などのものが挙げられる。フォージャサイト属としては、フォージャサイトなどの天然ゼオライト、3A、4A、5AなどのA型、10X、13XなどのX型、Y型などの合成ゼオライト、シャバサイト属としては、シャバサイト、グメリナイト、エリオナイト、レピナイトなどの天然ゼオライト、R型、S型、またはT型の合成ゼオライト、モルデナイト属としては、天然産または合成品のモルデナイト、クリノプチロライトなどを挙げるができる。

【0008】また、各型のゼオライトには、各種の変成品、例えば、Si/Al比を変えたり、ゼオライト合成に続いてまたは焼成後に後処理を施すなどの方法で得られた、耐酸グレード、耐熱グレードなどが市販されているがこれらを選択して使用することもできる。

【0009】これらのうちフォージャサイト属の合成ゼオライトが好ましく、入手の容易な合成ゼオライト3A、4A、10X、13Xなどが特に好ましい。本発明に使用するゼオライトは、粉末、顆粒、造粒品などの何れの形状のものでもよいが、特に充填塔形式で使用する時は、粘土、CMCなどの造粒剤とともに成形・焼成した球状または棒状のものが取り扱い易く好ましい。

【0010】1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとゼオライトの接触方法は限定されないが、好ましい形態である液体状態での処理法では容器中の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンにゼオライトを投入し、攪拌または無攪拌で所定時間接触させる回分式方法、ゼオライトを充填した容器に1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを通過させる流通式方法などが挙げられる。処理温度は、特に限定されないが-40～100℃であり、-40～60℃が好ましい。常圧付近で処理を行う場合、-20～40℃で行うのが装置上の点、および1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの品質保持の点で最も好ましい。100℃を超えると1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンが分解することがあるので好ましくない。処理圧力は処理結果には特に効果を持たないので任意の圧力でよいが、通常1～10kg/cm²で行う。 40

【0011】流通式方法では液の線速は1cm/hr～10m/hr程度であり、2cm/hr～5m/hrが好ましい。線速が1cm/hrより遅いと処理時間が長くなるため好ましくなく、10m/hrを越えると破過時間が短くなり好ましくない。 50

【0012】回分式方法では、処理時間は水の含有量、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンへのゼオライトの添加量、処理温度に依存するが、1分～100時間であり、2分～50時間が好ましく、10分～10時間がより好ましい。ゼオライトの添加量は特に限定されないが、ゼオライト/1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの重量比を0.001～0.5とするのが好ましい。0.001以下では処理に長時間を要し、また、0.5以上であることには特別技術上の不利益はないが経済的に好ましくない。

【0013】また、気体状態で処理する場合は、温度を1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの沸点以上とすることが必要で、20℃以上、好ましくは20～100℃で行う。

【0014】本発明の方法を適用する1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンは、少なくとも水を含むものであって、同時に水を伴っていてもよい。水洗浄後の含有水は通常数100ppm程度であり、含有水と同伴水との合計量は数100ppm～10%であるが、予備脱水工程があれば、数10ppmであるので該工程のありなしにより大きく異なるので特に限定されない。本発明の方法では水の含有量を10ppm以下に減少させることができる。

【0015】本発明の方法を適用する際には、反応工程から取り出された生成物は酸性成分を含むので、水洗浄および/または塩基性水溶液での洗浄を行い、酸性成分を含まないものが好ましい。精製工程の最終段階として蒸留の後に適用することは好ましい例である。

【0016】本発明の方法を適用する1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法は特に限定されない。例えば、一般式 $CF_3C_1WYCH_2CHF_2C_1$ （式中、Wは0または1、Yは0～3の整数を表す。）を触媒の存在下液相においてフッ化水素でフッ素化する方法、特に、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素により液相フッ素化して1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを製造する方法であって、触媒としてアンチモン化合物を使用する方法、または、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンを触媒の存在下液相においてフッ化水素でフッ素化する方法によって製造したものを挙げることができる。また、従来技術の欄において述べた方法によることもできる。

【0017】通常、フッ化水素によるハロゲン化炭化水素の液相フッ素化におけるアンチモン触媒は、一般には SbF_aX_b （Xはハロゲン、a, bはいずれも0～5であり、 $a+b=5$ である。）の混合ハロゲン化状態をとるものと推定されているため、上記製造方法においてもアンチモン化合物はその活性状態においては出発化合物に拘わらずこの様な混合ハロゲン状態を探るものと考えられる。また、ハロゲン化アンチモンは塩素、臭素、

沃素、フッ素により容易にその非活性状態である3価から活性状態である5価に酸化されるので必ずしも反応系に導入するときから5価のアンチモンを使用する必要はない。

【0018】したがって、本発明でアンチモン触媒を用いる場合、3価もしくは5価のハロゲン化アンチモンまたはアンチモン金属を出発原料とすれば目的を達することができる。そこで、アンチモン化合物を具体的に挙げると、五塩化アンチモン、五臭化アンチモン、五沃化アンチモン、五フッ化アンチモン、三塩化アンチモン、三臭化アンチモン、三沃化アンチモン、三フッ化アンチモンを例示できるが、五塩化アンチモンまたは三塩化アンチモンが最も好ましい。

【0019】上記製造方法において、触媒濃度は1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンに対して0.1～50モル%が好ましく、10～20モル%がより好ましい。0.1モル%以下では1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンの反応率、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの収率が共に低下し、また50モル%以上では高沸点化合物からなるタールの生成量が増加し、触媒劣化が著しいので好ましくない。

【0020】反応温度は10～150℃が好ましく、50～130℃がより好ましい。10℃以下では1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンの反応率、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの収率共に低下し、また150℃以上ではタール生成量が増加し、触媒劣化が著しい。

【0021】原料ハロゲン化炭化水素に対するフッ化水素のモル比はハロゲン化炭化水素の種類により異なるが、通常2～30の範囲が好ましく、特に好ましくは3～20である。モル比2未満では原料ハロゲン化炭化水素の反応率は十分高くなく、30モル倍を超えても原料ハロゲン化炭化水素の反応率の向上は認められず、未反応フッ化水素回収の点からも経済的に有利でない。

【0022】反応に必要な圧力は反応温度にもよるが、反応器内で反応混合物を液相の状態に保てれば良く、1.0～100Kg/cm²が好ましく、5～30Kg/cm²がより好ましい。

【0023】上記製造方法においては、反応の調節、触媒劣化の防止を目的として反応系に溶媒を共存させることができる。溶媒としては、目的物である1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを使用してもよいし、またはテトラクロロエタン等の塩素化を受けにくい多塩素化物を使用することが好ましい。

【0024】上記製造方法の触媒は、劣化した場合あるいは触媒原料として五価以外の化合物を使用した場合には、容易に五価の活性化状態に活性化することができる。この方法は、原料ハロゲン化炭化水素、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンあるいは上記したいずれかの溶媒の存在下、10℃～100℃で塩素を導

入することよりなっている。必要に応じて攪拌を行なうことも可能である。塩素の量は、触媒のモル数の1～100倍のモル数を用いる。10℃以下では活性化するのに長時間を要し、100℃以上では共存する原料ハロゲン化炭化水素、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンあるいは上記した溶媒の塩素化がおこり好ましくない。

【0025】上記製造方法は、バッチ式、生成物のみを反応器から除去しながら行う半バッチ式または流通式反応装置において実施することができるが、それぞれの反応装置において、当業者が容易に調節しうる程度の反応条件の変更を妨げるものではない。

【0026】上記製造方法の反応を行う反応器は、ハステロイ、ステンレス鋼、モネル、ニッケルなど、あるいはこれらの金属または四フッ化エチレン樹脂、クロトリフルオロエチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂などを内部にライニングした材質で製作したものが好ましい。

【0027】上記製造方法で原料として使用されるハロゲン化炭化水素は、次に挙げる方法で製造することができる。1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンは、塩化ビニリデンとクロロホルムとを銅アミン触媒存在下に反応させる方法 (M. K o t o r a ら、React. Kinet. Catal. Lett., 44巻, 2号, 415頁, 1991年)、四塩化炭素と塩化ビニルとを銅アミン触媒存在下に反応させる方法 (M. K o t o r a ら、J. of Mol. Catal. 77巻, 51頁, 1992年)、四塩化炭素と塩化ビニルを塩化第一鉄触媒の存在下反応させる方法 (J. of Org. Chem. USSR, 3巻, 2101頁, 1969年) 等で得ることができる。

【0028】また、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンは、3, 3, 3-トリフルオロプロピンの塩化水素による塩素化反応 (J. Chem. Soc., 1952, 3490.) または3-クロロ-1, 1, 1-トリフルオロ-3-ヨードプロパンのエタノール性KOHによる脱ヨウ化水素反応 (J. Chem. Soc., 1953, 1199.) などの方法が知られている。また、本出願人が出願した特願平8-5971には気相中においてフッ素化触媒存在下、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素でフッ素化する方法を開示している。

【0029】上記製造方法で製造された1, 1, 1, *

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	71. 3%
3, 3, 3-トリフルオロ-1-クロロ-1-プロペン	10. 4%
1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-3-クロロプロパン	2. 3%
1, 1, 1-トリフルオロ-3, 3-ジクロロプロパン	1. 9%

得られた粗1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンをモレキュラーシーブ4Aで乾燥し、次いで蒸留することで99. 1%純度の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフ

* 3, 3-ペンタフルオロプロパンは、フッ素化反応生成物について公知の方法を適用して精製されるが、例えば、塩化水素、未反応のフッ化水素とともに反応器から液体または気体状態で取り出された後、過剰のフッ化水素が液相分離などの操作で除去され、ついで、水または塩基性水溶液で酸性成分を除かれた後、蒸留により目的とする高純度の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとされる。

【0030】本発明の方法は液相でも気相でも実施できるが、装置の大きさ、形状、処理量等を加味すると液相での処理が推奨される。本発明の方法は、回分式装置による方法は当然可能であるが、より好ましくは流通式による方法である。例えば、ゼオライトを充填した管状容器に少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含む液体または気体を流通することで目的を達成することはできるが、かかる吸着装置に適用されている通常の応用形式を取ることも可能であるの言うまでもない。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。実施例は、別に指示がない限り約20℃の室温で行った。

【0032】〔1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの調製例1〕還流冷却器と攪拌機を備えたSUS316L製101オートクレーブに触媒として五塩化アンチモン2モル(600g)、フッ化水素100ル(2000g)及び、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン10モル(2165g)を仕込み、攪拌しながら反応温度を100℃に昇温した。反応の進行と共に発生する塩化水素により圧力は上昇するが、10Kg/cm²になった時点で還流冷却器を通して塩化水素の抜出しを開始し、その後反応圧力を10Kg/cm²に保った。

【0033】反応開始3時間後、反応器を室温まで冷却し、圧力を常圧まで下げることににより反応器から流出したガスを水層を通した上で、ドライアイス-メタノールで冷却されたトラップに捕集した。この捕集物とオートクレーブの内容物を塩酸で洗浄し、さらに水で洗浄して1355gの有機物を得た。これをカールフィシャー法で分析したところ水分は345ppmであり、ガスクロマトグラフにより分析したところ反応生成物の組成は次の通りであった(粗1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン)。

ルオロプロパン923gを得た。これに分液ロートにとり500gの水を加えて強く振盪して水分を溶解させた。水を分離し、回収した1, 1, 1, 3, 3-ペンタ

フルオロプロパンの水分は235ppmであった(精製1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン)。

【0034】[1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの調製例2] 還流冷却器と攪拌機を備えたSUS317製11オートクレーブに触媒として五塩化アンチモン0.053モル(15.9g)、フッ化水素5.0モル(100g)及び、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン 0.265モル(34.6g)を仕込み、攪拌しながら反応温度を71℃に昇温し、反応中71~74℃に保った。反応の進行と共に発生する塩化水素により圧力は上昇するが、10Kg/cm²になった時点で還流冷却器を通して塩化水素の抜出しを開始し、その*

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	93.9%
1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン	2.7%
1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-3-クロロプロパン	1.4%
その他: 高沸点成分	2.0%

【実施例1】密栓できる容積100mlの硝子製容器に直径約2mmの球状モレキュラーシープ4A20gを取り、そこへ調製例1で得られた精製1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン50gを仕込み、密栓した。1時間後カールフィシャー法で水分を、ガスクロマトグラフィーで有機物の純度を測定した。その結果、水分3ppmであり、新たな有機物は見いだされなかった。

【実施例2】モレキュラーシープ4Aを同一形状のモレキュラーシープ3Aとし、0℃の低温恒温槽に静置する以外、実施例1と同様の試験を行った。その結果、水分1ppmであり、新たな有機物は見いだされなかった。

【実施例3】モレキュラーシープ4Aを同一形状のモレキュラーシープ5Aとする以外、実施例1と同様の試験を行った。その結果、水分3ppmであり、新たな有機物は見いだされなかった。

【実施例4】モレキュラーシープ4Aを同一形状のモレキュラーシープ10Xとする以外、実施例1と同様の試験を行った。その結果、水分4ppmであり、新たな有機物は見いだされなかった。

【実施例5】モレキュラーシープ4Aを同一形状のモレキュラーシープ13Xとする以外、実施例1と同様の試験を行った。その結果、水分4ppmであり、新たな有機物は見いだされなかった。

【実施例6】調製例1の精製1, 1, 1, 3, 3-ペン※40

* 後反応圧力を10Kg/cm²に保った。

【0035】反応開始3時間後、反応器を室温まで冷却し、圧力を常圧まで下げることにより反応器から流出したガスを水層を通した上で、ドライアイス-メタノールで冷却されたトラップに捕集した。この捕集物とオートクレーブの内容物を塩酸で洗浄し、さらに水で洗浄して28.7gの有機物を得た。これをカールフィシャー法で分析したところ水分は307ppmであり、ガスクロマトグラフにより分析したところ反応生成物の組成は次の通りであった(粗1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン)。

※タフルオロプロの代わりに調製例1の粗1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとする以外、実施例1と同様の試験を行った。その結果、水分3ppmであり、新たな有機物は見いだされなかった。

【実施例7】調製例1の精製1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロの代わりに調製例2の粗1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン25gとし、モレキュラーシープ4Aを10gとする以外、実施例1と同様の試験を行った。その結果、水分3ppmであり、新たな有機物は見いだされなかった。

【実施例8】内径2.8cm、長さ1mのSUS製の吸着塔に直径2mmの球状のモレキュラーシープ4Aを500g充填した。精製1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを線速度1m/hで流通させた。搭出口の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンをガスクロマトグラフィーで純度、カールフィシャー法で水分を測定した。その結果、水分3ppm、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン純度99.1%であった。新たな有機物は見いだされなかった。

【0036】

【発明の効果】本発明の方法によると各実施例の結果から明らかなように、第三成分の生成を伴わずに容易に1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンに含まれる水を除去できるという効果がある。